Schwefel- und Selen-Abkömmlinge
des
Aethylamins und Propylamins.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT
UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN
am 27. Juni 1891
von

Virgil Coblentz
aus Springfield (O. U. S. A.).

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. Alex Drory.
- Cand. phil. Paul Reinglass.
- Cand. phil. Benj. Snow.

BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).
Linienstrasse 158.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Seite

1. Disulfide der Fettreihe.
   - A. Mit Alkoholradicalen 8
   - B. Mit Säureradicalen 11
2. Disulfide der aromatischen Reihe.
   - A. Mit Alkoholradicalen 12
   - B. Mit Säureradicalen 16
3. Disulfide mit gemischten Radicalen.
4. Einige Reactionen der Disulfide.
   - A. Verhalten gegen Kaliumsulfid 17
   - B. Verhalten gegen alkoholisches Kaliumhydrat . . 18
5. Diselenide der Fettreihe 19
6. Diselenide der aromatischen Reihe 22

Experimenteller Theil.

I. Schwefelverbindungen.

1. Einwirkung von Rhodankalium auf β-Bromäthylphtalimid: β-Rhodanäthylphtalimid 25
2. Einwirkung von Kaliumhydrat auf β-Rhodanäthylphtalimid: Di-β-äthyldisulfiddiphtalaminsäure 26
3. Spaltung der Di-β-äthyldisulfiddiphtalaminsäure durch Salzsäure: salzsaures Diäthylamido-β-disulfid 28
4. Einwirkung von Eisenchlorid auf Mercaptophtalimid: Diäthyldisulfid-β-diphtalimid 30
5. Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Diäthylamido-β-disulfid: Benzoyldiäthylamido-β-disulfid . . . 32
6. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiäthylamido-β-disulfid: μ-Phenylthiazolin 33

II. Selenverbindungen.

Seite

7. Einwirkung von Selencyankalium auf β-Bromäthylphtalimid: β-Selencyanäthylphtalimid 36
8. Einwirkung von Selencyankalium auf Brompropylphtalimid: γ-Selencyanpropylphtalimid 37
9. Einwirkung von Kaliumhydrat auf β-Selencyanäthylphtalimid: Di-β-äthyldiseleniddiphtalaminsäure 38
10. Einwirkung von Kaliumhydrat auf γ-Selencyanpropylphtalimid: Di-γ-propyldiseleniddiphtalaminsäure . . . 40
11. Spaltung des Diäthyldiselenids durch Salzsäure: salzsaures Diäthylamido-β-diselenid 40
12. Spaltung des Dipropyldiselenids durch Salzsäure: salzsaures Dipropylamido-γ-diselenid 42

Einleitung.

Gegenstand der vorliegenden Abhandlung sind Abkömmlinge des Aethylamins, und zwar vorzugsweise Disulfide und Diselenide desselben. Bevor ich an die Beschreibung der Ergebnisse meiner Versuche herangehe, sei es mir gestattet, einen Ueberblick über die bekannteren Disulfide und Diselenide, ihre Eigenschaften und Reactionen zu geben.

Im Jahre 1834 erhielt Zeise[1]) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalk mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat eine Verbindung, welche er als Prototyp einer neuen Körperklasse erkannte und wegen ihrer Eigenschaft, beständige Quecksilberverbindungen zu bilden, mit dem Namen „Mercaptan“ bezeichnete. Durch Anwendung von Calciumpentasulfid und äthylschwefelsaurem Kali und Wasser gewann er neben Mercaptan ein indifferentes Oel, von ihm „Thialöl“ genannt, welches sich nicht mit Salzsäure verband und durch festes Kali und Salpetersäure zersetzt wurde. Dieses Thialöl von Zeise wurde

[1]) Annalen 11. 1.

später von Morin[2]) dargestellt und untersucht, welcher die Reaction aufklärte und das Thialöl als „Doppeltschwefeläthyl“ ansprach.

Löwig[3]) erhielt dieselbe Verbindung aus Kaliumdisulfid und Oxaläther.

1. Disulfide der Fettreihe.

A. Mit Alkoholradicalen.

Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte, heut

Diäthyldisulfid $\begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}$

genannte Substanz ist der wichtigste Vertreter der Disulfide. Eine für seine Constitution bemerkenswerthe Bildungsweise ist seine Entstehung bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid, eine Reaction, welche nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_2H_5SNa \\ C_2H_5SNa \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} = 2\,NaJ + \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}$$

verläuft. Auf diese Weise erhielten es Kekulé und Linnemann[4]).

Müller[5]) gewann dieselbe Verbindung, als er Aethylmercaptan und Schwefel sechs Stunden auf 180° erhitzte.

---

[2]) Morin, Ann. 32. 267.

[3]) Löwig, Ann. 35. 345.

[4]) Kekulé, Ann. 123. 273.

[5]) Müller, Journ. f. pract. Chem. (2) 4. 348.

$$2\,C_2H_5SH + S = \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + H_2S.$$

Böttger[6]) wandte für dieselbe Reaction statt des freien Mercaptans die Natriumverbindung an. Erlenmeyer[7]) beobachtete die Bildung des Disulfids bei der Destillation eines Gemenges von Mercaptan mit Bromsalpetersäure $NO\,Br_3$[8]). Die Flüssigkeit wurde in einem Strome von Kohlensäure von Bromwasserstoff, überschüssiger Bromsalpetersäure und Schwefelkohlenstoff befreit.

Die Reaction verläuft sehr complicirt und hängt von der Einwirkung der bei der Zersetzung gebildeten Schwefelsäure auf das Mercaptan ab, wie er denn auch später dasselbe Disulfid bei der Behandlung des Mercaptans mit concentrirter Schwefelsäure erhielte.

$$2\,C_2H_5SH + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Böttinger[9]) endlich gewann das Disulfid durch Erhitzen von Thialdehyd mit Jodwasserstoffsäure auf 160°.

$$\begin{matrix} CH_3CH:S \\ CH_3CH:S \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3CH_2-S \\ | \\ CH_3CH_2-S. \end{matrix}$$

Die beste Ausbeute giebt die Zeise'sche Methode,

---

[6]) Böttger, Ann. 223. 348.

[7]) Lisenko, Jahresberichte 1861. 590.

[8]) Landolt (ibid. 1860) erhielt diese Verbindung durch Einleiten von Stickoxyd in Brom.

[9]) Böttinger, Berichte XI. 2206.

wenn man zwei Theile Kaliumdisulfid, drei Theile Kaliumäthylsulfat und fünf Theile Wasser destillirt, so lange noch Oeltropfen übergehen. Das Diäthyldisulfid ist ein farbloses, knoblauchartig riechendes Oel, welches bei 152,8 bis 153,4° siedet und durch Salpetersäure in Aethylsulfonsäure $C_2 H_5 SO_2 OH$ übergeführt wird.

Dimethyldisulfid $\begin{matrix} CH_3\,S \\ \quad\; | \\ CH_3\,S, \end{matrix}$

eine gelbe, bei 112° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit, erhält man nach Cahours[10]) durch Einleiten von Chlormethylgas in eine alkoholische Lösung von Kaliumdisulfid, oder nach den oben angegebenen Darstellungsweisen des Diäthyldisulfids. Bei Anwendung eines Kaliumpolysulfides entsteht gleichzeitig Methyltrisulfid, welches dem Disulfid ähnlich ist und gegen 200° siedet.

Diäthylendisulfid $\begin{matrix} CH_2 - S - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - S - CH_2. \end{matrix}$

Durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfid auf Aethylenbromid erhielten Löwig und Weidmann[11]) einen weissen amorphen Körper, welchen sie „Schwefelätherin" nannten. Diese Verbindung wurde fast gleichzeitig von Crafts[12]), Werner[13]) und

---

[10]) Cahours, Ann. 61—92.

[11]) Weidmann, Pogg. Ann. 49—123.

[12]) Crafts, Ann. 124—110. 128—220.

[13]) Werner, Zeitschr. Chem. 1862. 584.

Husemann[14]) untersucht, welche sie durch Einwirkung von Aethylenbromid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid darstellten. Nach Crafts' Angaben ist das Product bromhaltig. Husemann fand ferner, dass diese Verbindung durch Erhitzen von Quecksilberäthylenmercaptid mit Aethylenbromid entsteht:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} > Hg + C_2H_4Br_2 = C_2H_4 < \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} > C_2H_4 + HgBr_2.$$

Dieselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 111°, verbindet sich mit den Halogenen, z. B. mit Jod, zu dem Körper[15]) $C_4H_8S_2J_4$; durch Salpetersäure wird sie zunächst in Diäthylendisulfoxyd ($C_4H_8S_2O_2$), weiterhin in Diäthylendisulfon ($C_4H_8S_2O_4$) übergeführt.

Von den Disulfiden, in welchen der Schwefel

B mit Säureradicalen

verbunden ist, ist das

Diacetyldisulfid $\begin{matrix} CH_3CO-S \\ | \\ CH_3CO-S \end{matrix}$

zu nennen. Dieses erhält man nach Kekulé und Linnemann[16]) als einen krystallinischen, bei 20° schmelzenden Körper durch Einwirkung von Jod auf eine verdünnte

---

[14]) Husemann, Ann. 126—269.

[15]) Ann. 125. 124. Crafts.

[16]) Linnemann, Ann. 123—278.

Lösung von Alkalithiacetat, oder Beckmann's [17]) Vorschlag aus Thiacetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) und Bariumsuperoxyd. Bei der Elektrolyse der Thioessigsäure erhielt auch Bunge [18]) das Disulfid. Mit Wasser zersetzt es sich schon in der Kälte langsam in Schwefel und Thiacetsäure. Bei der Destillation zerfällt es unter Abgabe von Thioessigsäure.

2. Disulfide der aromatischen Reihe.

A. Mit Alkoholradicalen.

Diphenyldisulfid $C_6H_5 - S$ / $C_6H_5 - S$.

Wurde zuerst von Vogt [19]) dargestellt, und zwar durch Oxydation von Thiophenol mittelst Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20. Derselbe Forscher beobachtete die Bildung des Diphenyldisulfids, als er eine Lösung von Thiophenol in alkoholischem Ammoniak an der Luft stehen liess oder mit Chlor- resp. Bromwasser versetzte.

Stenhouse [20]) erhielt das Diphenyldisulfid aus einer Mischung gleicher Quantitäten von Phenylmercaptan und Schwefelsäure, Beckurts und Otto [21]) durch Ein-

---

[17]) Beckmann, Journ. f. pract. Chem. (2) 17—465.
[18]) Bunge, Ber. III. 297.
[19]) Vogt, Ann. 119—148.
[20]) Stenhouse, Ann. 149—250.
[21]) Otto, Ber. XI. 2065.

wirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ auf das Mercaptan:

$$2\,C_6H_5SH + SO_2 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5S \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix} + SO_2 + H_2O + HCl.$$

Otto und Dreher[22]) destillirten Thiophenolquecksilber:

$$\begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix} > Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg.$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man die Quecksilberverbindung im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 180° erhitzt. Hübner[23]) liess Jod auf Thiophenolnatrium einwirken:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - S - Na \\ C_6H_5 - S - Na \end{matrix} + J_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} C_6H_5S \\ | \\ C_6H_5S. \end{matrix}$$

Schiller und Otto[24]) erhielten die Verbindung beim Erhitzen von Thiophenol (1 Mol.) mit Benzolsulfinsäure (1 Mol.) nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2H + 3\,C_6H_5SH = 2 \begin{matrix} C_6H_5 - S \\ | \\ C_6H_5 - S \end{matrix} + 2H_2O.$$

Diese Reaction erklärt, aus welchem Grunde bei Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Benzolsulfinsäure in der Hitze das Disulfid, in der Kälte

---

[22]) Dreher, Ann. 154—178.

[23]) Hübner, Ann. 156—330.

[24]) Schiller, Ber. IX. 1589—1638.

aber Thiophenol entsteht; das zunächst durch die Reduction gebildete Thiophenol tritt nämlich in der Hitze mit einem Antheile der Sulfinsäure in Wechselwirkung, das Disulfid unter Wasserabspaltung erzeugend.

Das Diphenyldisulfid bildet krystallinische Nadeln vom Schmelzpunkt 60° und siedet bei 310°. Durch längeres Sieden zersetzt es sich in Schwefel und Diphenylmonosulfid $(C_6H_5)_2S$. Durch conc. Salpetersäure wird es zu Benzolsulfinsäure oxydirt.

Ein Derivat des Phenyldisulfids, das

o-Diamidophenyldisulfid $\begin{matrix} S - C_6H_4NH_2 \\ | \\ S - C_6H_4NH_2 \end{matrix}$

wurde zuerst von Hofmann[25]) dargestellt durch Stehenlassen einer Lösung des o-Amidothiophenols $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix}$ an der Luft, wobei das Disulfid sich allmählich ausscheidet. Diese Oxydation geht bei Anwendung von Eisenchlorid augenblicklich und schon in der Kälte vor sich.

Tolyldisulfid $\begin{matrix} S - C_6H_4(CH_3) \\ | \\ S - C_6H_4(CH_3) \end{matrix}$

wird nach analogen Methoden wie das Phenyldisulfid aus Thiokresol[26]) erhalten. Grosse Nadeln vom Schmelzpunkt 43°.

---

[25]) Hofmann, Ber. XII. 2363.

[26]) Märcker, Ann. 136—88.
Hübner, Ann. 169—51.
Beckurts, Ber. XI. 2065.

Dibenzyldisulfid $\begin{matrix} C_6H_5CH_2-S \\ | \\ C_6H_5CH_2-S \end{matrix}$

wurde zuerst von Cahours[27]) erhalten durch Erwärmen von Benzylidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. Die Reaction verläuft in zwei aufeinanderfolgenden Phasen:

I. $C_6H_5CHCl_2 + 2KSH = C_6H_5CHS + H_2S + 2KCl,$

II. $3C_6H_5CHS + KHS = \begin{matrix} C_6H_5CH_2S \\ | \\ C_6H_5CH_2S \end{matrix} + C_6H_5CS_2K.$

Nach Märcker[28]) erhält man es am besten durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung auf Benzylmercaptan; es bildet sich auch, wenn man Benzylchlorid in alkoholischer Lösung mit Kaliumdisulfid behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Benzyldisulfid ist ein krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 66°. Es liefert bei der trockenen Destillation dieselben Zersetzungsproducte wie Benzylmonosulfid, nämlich unter anderen Stilben, Stilbensulfid und Dibenzyl. Es wird von Salpetersäure zu Benzoësäure und Thiobenzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Kali wird daraus Benzylmercaptan gebildet. Erhitzt man es mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen Benzoësäure und Bromwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

---

[27]) Cahours, Ann. 70—40.

[28]) Märcker, Ann. 136—84. 140—86.

B. Disulfide mit Säureradicalen.

Von diesen ist nur zu nennen das

Benzoyldisulfid $\begin{matrix} C_6H_5CO—S \\ | \\ C_6H_5CO—S \end{matrix}$,

welches durch Oxydation einer Lösung der Thiobenzoësäure an der Luft[29]) oder beim Versetzen einer Lösung von thiobenzoësaurem Kalium mit Jod oder Eisenchlorid[30]) entsteht. Es bildet grosse Prismen vom Schmelzpunkt 138°. Salpetersäure und wässerige Kalilauge sind ohne Wirkung. Mit alkoholischem Kali entstehen daraus Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat nur Thiobenzoësäure.

3. Disulfide mit gemischten Radicalen.

Gemischte Disulfide erhielt Schiller[31]) neben einfachen, bei der Einwirkung von Sulfinsäuren auf Mercaptane, die nicht derselben Kohlenstoffreihe angehörten, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2H + 3\,C_2H_5SH \\ = \begin{matrix} C_6H_5—S \\ | \\ C_2H_5—S \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + 2\,H_2O. \end{matrix}$$

---

[29]) Cloëz, Ann. 115—27.
Molling, Ann. 118—304.

[30]) Engelhardt, Zeitschr. f. Chem. 1868. 356.

[31]) Schiller, Ber. IX. 1589—1638.

Otto und Rössing[32]) gewannen solche Verbindungen aus zwei verschiedenen Mercaptanen durch die Wirkung des Broms nach der Gleichung:

$$C_2H_5SH + C_6H_5SH + Br_2 = \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix} + 2\,HBr,$$

auch bei der Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzoldisulfoxyd:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!> S + 4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!> S = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!> S_2 + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!> S_2 + 2\,H_2O$$

oder

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!> S + 4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!> S = 2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!> S_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!> S_2.$$

4. Einige Reactionen der Disulfide.

A. Verhalten gegen Kaliumsulfid.

Bekanntlich werden die Alkyldisulfide durch nascirenden Wasserstoff oder Jodwasserstoff zu Mercaptanen und durch Zinkstaub zu den Zinkverbindungen der Mercaptane reducirt. Die nämliche Reduction tritt auch ein, wie Otto und Rössing gefunden haben, wenn man eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid in Anwendung bringt:

---

[32]) Otto, Ber. XIX. 3137. 3129.

$$\begin{matrix} C_6H_5S \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix} + 2\,K_2S = 2\,\frac{C_6H_5}{K}\!>\!S + K_2S_2.$$

Da die Monosulfide durch das Schwefelkalium keine Veränderung erleiden, so ist die Einwirkung desselben ein geeigneter Weg zur Trennung derselben von Disulfiden. Während letztere durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kaliumsulfid (K_2S) vollständig in lösliche Mercaptansalze umgewandelt werden, bleiben die Monosulfide unverändert und können aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden.

B. Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf Disulfide.

Wie Schiller und Otto[33]) fanden, werden die Disulfide durch alkoholisches Kali in der Weise gespalten, dass Kaliummercaptid und sulfinsaures Kali entstehen, nach der Gleichung:

$$4\,\frac{K}{H}\!>\!O + 2\,\frac{R}{R}\!>\!S_2 = 3\,\frac{R}{K}\!>\!S + RSO_2K + 2H_2O.$$

Otto und Rössing[34]) beobachteten, dass Aethylphenyldisulfid zerfällt in Aethylmercaptid, Phenylmercaptid und benzolsulfinsaures Kalium:

$$2\,\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!S_2 + 4\,\frac{K}{H}\!>\!O = 2\,\frac{C_6H_5}{K}\!>\!S + \frac{C_2H_5}{K}\!>\!S + C_2H_5KSO_2 + 2\,H_2O.$$

---

[33]) Schiller, Ber. IX. 1637.

[34]) Otto, Ber. XX. 190.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Derivate der Disulfide dargestellt worden sind, in denen Wasserstoff des Radicals theilweise durch Chlor ersetzt ist; diese sind indessen für vorliegenden Gegenstand von untergeordneter Bedeutung[35]).

5. Diselenide der Fettreihe.

Die Analogie zwischen Schwefel und Selen, welche in der Existenz eines Selenwasserstoffs, einer selenigen und Selen-Säure sich äussert, tritt auch hervor in der Bildung von Diseleniden, welche nach ähnlichen Methoden gewonnen werden, wie die entsprechenden Disulfide, nur entstehen sie schwieriger als jene und sind leicht zersetzlich. Ueber Diselenide findet sich in der Literatur nur sehr wenig vor.

Dimethyldiselenid $\begin{matrix} CH_3\,Se \\ | \\ CH_3\,Se \end{matrix}$.

Das Dimethyldiselenid war von Wöhler und Dean[36]) erhalten worden, als sie Kaliumdiselenid mit methylschwefelsaurem Barium der Destillation unterwarfen. Sie gewannen eine röthlichgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich war.

---

[35]) Otto, Ann. 143—111.
Riche, Ann. 92—356.
Guthrie, Ann. 119—91. 121—108. 116—234.
Jackson, Ann. Journ. Chem. 2—167.

[36]) Wöhler, Ann. 97—5.

Das Dimethyldiselenid ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Selenflamme.

Starke Salpetersäure löst das Dimethyldiselenid leicht und unter Wärmeentwicklung. Die klare Lösung bleibt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure unverändert. Schweflige Säure reducirt das gelöste Oxydationsproduct wieder zu Dimethyldiselenid, das sich in Tröpfchen abscheidet. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung von Dimethyldiselenid in Salpetersäure erhielten Wöhler und Dean Krystalle, welche sauer reagirten, einen unangenehmen Geruch und lange haftenden Metallgeschmack besassen, an der Luft zerflossen, bei 122° schmolzen und mit blauer Selenflamme verbrannten. Wird die Lösung dieser Krystalle in Wasser mit Salzsäure versetzt und verdunstet, so erhält man durchsichtige Prismen, welche an der Luft nicht zerfliessen, bei 88—90° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser lösen, und in deren Lösung durch schweflige Säure ein dunkelrothes Oel gebildet wird. Nach der Angabe von Wöhler und Dean ist der durch Oxydation von Dimethyldiselenid mit Salpetersäure entstandene Körper nach der Formel $HO + C_2H_3O$, $2SeO_2$, d. h. nach neuer Schreibweise CH_3SeO_2OH zusammengesetzt. Demgemäss würde das Dimethyldiselenid eine völlige Analogie mit dem Dimethyldisulfid[37]) besitzen, welches durch Salpetersäure in Methylsulfonsäure CH_3SO_2OH übergeführt wird.

[37]) Muspratt, Jahresber. d. Chem. 1847. 8—673.

Rathke[38]) hat jedoch nachgewiesen, dass das Diäthyldiselenid durch Salpetersäure in die Aethylselenigsäure $C_2H_5 . Se OOH$ verwandelt wird, welche mit Chlorwasserstoffsäure Krystalle von der Zusammensetzung $C_2H_5 . Se OOH, HCl$ giebt, und dass die Zahlen, welche Wöhler und Dean bei der Analyse desjenigen Körpers fanden, welcher durch aufeinander folgende Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf Dimethyldiselenid entsteht, schärfer auf eine Verbindung $CH_3 . Se OOH, HCl$ stimmen, als auf die von Wöhler und Dean angenommene Verbindung

$$HO + C_2H_3Cl, 2 Se O_2,$$

welche Formel sich mit den heutigen Anschauungen schwer vereinigen lässt. Ehe durch neue experimentale Forschung diese Frage entschieden ist, wird man daher mit grösserer Wahrscheinlichkeit annehmen können, dass durch Salpetersäure das Dimethyldiselenid zu Methylselenigsäure $CH_3 . Se OOH$ oxydirt wird, die mit Salzsäure Krystalle von der Zusammensetzung $CH_3 . Se OOH, HCl$ liefert.

Es unterscheiden sich demnach bei der Oxydation durch Salpetersäure das Methyldisulfid und das Methyldiselenid, wie Schwefel und Selen selbst. Schwefel wird durch Salpetersäure gleich zu Schwefelsäure oxydirt, während Selen in selenige Säure übergeht.

In gleicher Weise entsteht aus dem Methyldisulfid Methylsulfonsäure, die höchste Oxydationsstufe, welche

---

[38]) Rathke, Annalen 152—216.

entstehen kann, ohne dass die Methylgruppe vom Schwefel getrennt wird, während Methyldiselenid durch Salpetersäure in Methylselenigsäure übergeführt wird, so dass nur vier Valenzen des Selenatoms besetzt werden.

Diäthyldiselenid $\begin{matrix} C_2H_5 - Se \\ | \\ C_2H_5 - Se \end{matrix}$.

Rathke[39]) stellt aus dem nach Wöhler und Dean[40]) bereiteten Kaliumdiselenid und äthylschwefelsaurem Kalium das Diäthyldiselenid dar und erhält es als röthlich gelbe Flüssigkeit von widerlichem Geruch, welche nach der Oxydation mit Salpetersäure auf Zusatz von Salzsäure die Krystalle liefert, welche schon Joy erhalten hatte. Jene Krystalle sind nach der Formel (C_2H_5) Se OOH, HCl zusammengesetzt.

Durch schweflige Säure wird aus der wässrigen Lösung der Krystalle Diäthyldiselenid in Tropfen gefällt, welches daher auf diese Weise völlig rein gewonnen wurde und dessen Siedepunkt bei 180° lag.

6. Diselenide der aromatischen Reihe.

Benzyldiselenid $(C_7H_7)_2Se_2$.

Jackson[41]) erhielt das Benzyldiselenid durch Wechselwirkung von Natriumdiselenid und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Beim Abkühlen der Flüssig-

---

[39]) Rathke, Ann. 152—210.

[40]) Wöhler und Dean, Ann. 97—5.

[41]) Jackson, Ann. 179—8.

keit bildeten sich Krystalle, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden konnten. Durch erwärmte starke Salpetersäure wird das Benzyldiselenid unter Entwicklung rother Dämpfe in die Benzylselenigsäure $(C_7 H_7)$ Se OOH übergeführt, welche weisse Nadeln von unangenehmem Geruch bildet. Alle Versuche, durch starke Oxydationsmittel daraus die Säure

$$(C_7 H_7) \text{ Se } O_2 \text{ OH}$$

zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Experimenteller Theil.

I.

Als Ausgangsmaterial für die folgende, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Gabriel ausgeführte Untersuchung diente

Bromäthylphtalimid[1])

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH_2 Br.$$

Es schien nicht ohne Interesse, die Substituirbarkeit des Halogens an dieser Verbindung zu studiren, zumal da ähnliche Versuche bereits von Gabriel in Gemeinschaft mit Weiner[2]) und mit Lauer[3]) an der entsprechenden Propylverbindung ausgeführt worden sind, Versuche, welche zu interessanten Derivaten des Propylamins geführt haben.

Man erhält Bromäthylphtalimid durch Erhitzen von ganz trockenem Phtalimid-Kalium (100 g) mit Aethylenbromid (300 g) im Oelbade auf 160—175°.

---

[1]) Gabriel, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXII. 1137.

[2]) Gabriel, ebenda XXI. 2669.

[3]) Gabriel und Lauer, ebenda XXIII. 87.

Die Operation geschieht zweckmässig in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Die Reaction ist beendet, wenn das Product, welches von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, einen gleichmässig durchsichtigen Syrup bildet. Hat sich derselbe auf etwa 100° abgekühlt, so bläst man das überschüssige Aethylenbromid durch Wasserdampf ab, lässt erkalten, wäscht den zurückbleibenden Krystallkuchen gut aus und krystallisirt ihn aus 96%igem Alkohol um. Geringe Mengen Aethylendiphtalimid (ca. 8 g) werden dadurch entfernt, dass man das Product mit kochendem Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher diese Beimengung ungelöst lässt, während aus der Schwefelkohlenstofflösung hinreichend reines Bromäthylphtalimid anschiesst (ca. 100 g). 200 g des Aethylenbromids werden zurückerhalten.

1. Einwirkung von Rhodankalium auf Bromäthylphtalimid.

Die Reaction, welche in ähnlicher Weise verläuft, wie Gabriel und Lauer sie bei dem Brompropylphtalimid beobachtet haben, führt zu dem

β-Rhodanäthylphtalimid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, SCN.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung werden äquivalente Mengen von Rhodankalium (6 g) und Bromäthylphtalimid (10 g) mit 48 Theilen 98%igen Alkohols in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Die vom Bromkalium heiss abfiltrirte

Lösung setzt beim Erkalten eine reichliche Menge weisser Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 108° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1732 g Substanz gaben 0,3620 g CO_2 und 0,5552 g H_2O.

II. 0,3502 g Substanz gaben bei 24° und 748,6 mm Bar. 38,5 ccm N.

III. 0,2540 g Substanz gaben 0,2541 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2S$	Gefunden I	II	III
C = 56,89%	56,99%	—	—
H = 3,45 -	3,56 -	—	—
N = 12,06 -	—	12,21%	—
S = 13,80 -	—	—	13,74%
O = 13,80 -	—	—	—

2. Einwirkung von Kaliumhydrat auf β-Rhodanäthylphtalimid.

5 g der Rhodanverbindung kochte man mit 10%iger Kalilauge, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde auf 100 ccm aufgefüllt und langsam stark verdünnte Salzsäure hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Derselbe wurde in heissem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, bis Trübung eintrat. Darauf erhitzte man zum Sieden, wodurch wiederum eine klare Lösung entstand. Es schieden sich beim Erkalten weisse krystallinische Schuppen aus,

welche aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die trockenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 128—130° und die Zusammensetzung $C_{20} H_{20} N_2 S_2 O_6$.

Analyse.

I. 0,2056 g Substanz gaben 0,4046 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

II. 0,2224 g Substanz lieferten bei 22° und 748,5 mm Bar. 13 ccm N.

III. 0,2410 g Substanz gaben 0,2473 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20} H_{20} N_2 S_2 O_6$	Gefunden I	II	III
C = 53,57%	53,66%	—	—
H = 4,46 -	4,60 -	—	—
N = 6,25 -	—	6,55%	—
S = 14,28 -	—	—	14,09%
O = 21,44 -	—	—	—

Durch das Kaliumhydroxyd wird demnach β-Rhodanäthylphtalimid in ähnlicher Weise zersetzt wie Sulfocyanäthyl. Letzteres zerlegt sich nämlich nach der Gleichung[4])

$$2\,C_2H_5CNS + 2\,KOH = KCNO + KCN + H_2O$$
$$+ \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}$$ Diäthyldisulfid.

[4]) Brüning, Ann. 104. 198.

Im vorliegenden Falle haben wir die Reactionsgleichung:

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N\,.\,(CH_2)_2\,CNS + 4\,KOH$$

$$= KCNO + KCN + 2\,H_2O$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,S \\ COOK \end{matrix} \\ C_6H_4 < \begin{matrix} COOK \\ CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,S \end{matrix} \end{matrix}.$$

Aus diesem Kaliumsalze wird durch verdünnte Salzsäure die

Di-β-äthyldisulfiddiphtalaminsäure

$$\begin{matrix} C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,S \\ COOH \end{matrix} \\ C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,S \end{matrix} \end{matrix}$$

in Freiheit gesetzt.

3. Spaltung der Di-β-äthyldisulfiddiphtaliminsäure durch Salzsäure.

Die Spaltung führt zu einer Verbindung, welche gleich der von Gabriel und Lauer erhaltenen die Eigenschaft eines Amins und Sulfids zeigte. 10 g der Substanz erhitzt man mit 40 ccm concentrirter Salzsäure 3 bis 4 Stunden auf 180° im Einschlussrohr. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser behandelt, die von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft und durch Aufnahme des Rück-

standes mit ganz wenig Wasser weitere Antheile von Phtalsäure entfernt. Das Filtrat wurde wiederum zur Trockne gebracht und das Product in 96%igem Alkohol gelöst; durch Zusatz von etwas Aether erhält man den neuen Körper in weissen Nadeln, welche in absolutem Alkohol fast unlöslich sind und bei 203° schmelzen.

Die Analysen erwiesen den Körper als

salzsaures Diäthylamido-β-disulfid

$$\begin{matrix} S - CH_2\,CH_2\,NH_2 \\ | \\ S - CH_2\,CH_2\,NH_2 \end{matrix} \quad 2\,HCl.$$

Analyse.

I. 0,2811 g Substanz gaben 0,2168 g CO_2 und 0,1669 g H_2O.

II. 0,1631 g Substanz gaben 18 ccm N bei 24° und 756 mm Bar.

III. 0,2960 g Substanz gaben 0,3721 g Ag Cl.

Berechnet für $C_4H_{14}N_2S_2Cl_2$	Gefunden I.	II.	III.
C = 21,43 %	21,03 %	—	—
H = 6,25 -	6,57 -	—	—
N = 12,50 -	—	12,38 %	—
Cl = 31,25 -	—	—	31,07 %
S = 28,57 -	—	—	—

Pikrat.

Mischt man die Lösung des salzsauren Salzes der Base mit heisser wässeriger 1%iger Pikrinsäure,

so fällt das Pikrat aus. Aus Alkohol erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198 bis 200°.

Elementaranalyse.

Pikrat des Diäthylamido-β-disulfids

$$\begin{matrix} S - CH_2\,CH_2\,NH_2 \\ | \\ S - CH_2\,CH_2\,NH_2 \end{matrix} \left(C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,OH\right)_2.$$

0,3536 g Substanz gaben 0,2768 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}\,H_{18}\,N_8\,O_{13}\,S_2$	Gefunden
S = 10,77 %	10,75 %.

Eine bequemere Darstellung dieses Diamidodisulfids ist in Folgendem beschrieben.

4. Einwirkung von Eisenchlorid auf Mercaptophtalimid.

Das Mercaptophtalimid wird nach Angaben von Gabriel[5]) erhalten, wenn man ein Mol. Bromäthylphtalimid mit einem Mol. alkoholischem Kaliumsulfhydrat in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct giesst man in Wasser; die erst ölig abgeschiedene, dann krystallinisch erstarrende Masse ist halogenfrei. Sie wird mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Zur Reinigung wird sie mit kochendem Ligroïn erschöpft, aus welchem sie in schönen weissen Nadeln

[5]) Berichte XXII. 1138.

krystallisirt. Nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmelzpunkt 76—77°.

Der Körper wurde in kochendem Alkohol aufgelöst und in die in einem mit Kühler versehenen Kolben befindliche Lösung wässeriges Eisenchlorid eingetropft, bis nach kurzem Kochen sich überschüssiges Eisenoxydsalz durch Rothfärbung mit Rhodanammonium erkennen liess.

Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen weisser Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren bei 137° schmolzen. Die Analysen zeigten, dass die erwartete Verbindung

Diäthyldisulfid-β-diphtalimid

$$\begin{array}{l} C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \,.\, CH_2\, CH_2\, S \\ C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \,.\, CH_2\, CH_2\, S \end{array} \Big|$$

vorlag.

I. 0,1984 g Substanz gaben 0,4332 g CO_2 und 0,080 g H_2O.

II. 0,2028 g Substanz gaben 0,4284 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

III. 0,2410 g Substanz gaben 0,5121 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.

IV. 0,2758 g Substanz bei 23° und 759 mm Bar. gaben 17 ccm N.

V. 0,3030 g Substanz gaben 0,3442 g $BaSO_4$.

Berechnet für			Gefunden		
$C_{20}H_{16}N_2S_2O$	I	II	III	IV	V
C = 58,25%	59,54%	57,65%	57,94%	—	—
H = 3,88 -	4,43 -	4,11 -	3,98 -	—	—
N = 6,79 -	—	—	—	6,98%	—
S = 15,54 -	—	—	—	—	15,61%.
O = 15,54 -	—	—	—	—	—

Diese Verbindung lässt sich durch Erhitzen mit 4 Theilen Salzsäure auf 180° spalten und liefert das bereits beschriebene salzsaure Diäthylamido-β-disulfid. Aus dem Chlorhydrat scheidet sich durch Behandlung mit conc. Kalilauge die freie Base als Oel ab, welches bei dem Versuch es zu destilliren unter Bildung eines Sublimats (Rhodanammonium) zerfiel.

5. Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Diäthylamido-β-disulfid.

Ein Molekül (22 g) salzsaures Amidodisulfid wurde zu 300 ccm $^1/_2$-Normal-Natronlauge in einer geräumigen Flasche hinzugefügt und mit zwei Molekülen (28 g) Benzoylchlorid vermischt. Nach tüchtigem Durchschütteln fügte man wiederum 300 ccm Natronlauge hinzu und schüttelte von Neuem durch. Es schied sich eine weisse, anfangs zähe, allmählich erhärtende Masse aus, welche zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol krystallisirt wurde.

Die Verbindung bildet schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 132° und ist

Dibenzäthylamido-β-disulfid

$$\begin{array}{l} S - CH_2\,CH_2\,NH\,CO\,C_6\,H_5 \\ | \\ S - CH_2\,CH_2\,NH\,CO\,C_6\,H_5, \end{array}$$

wie die Analysen zeigen.

I. 0,1796 g Substanz gaben 0,3980 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

II. 0,1472 g Substanz gaben 10 ccm N bei 21,5° und 766 mm Bar.

III. 0,2130 g Substanz gab 0,2766 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2S_2$	Gefunden I.	II.	III.
C = 60,00 %	60,43 %	—	—
H = 5,56 -	5,96 -	—	—
N = 7,77	—	7,81 %	—
S = 17,78	—	—	17,80 %
O = 8,89 -	—	—	—

6. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibenzäthylamido-β-disulfid.

Molekulare Mengen der Benzoylverbindung (3,6 g) und von Phosphorpentachlorid (4,2 g) werden innig gemischt und in eine trockne Flasche gebracht. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Masse, und es tritt eine heftige Reaction ein, wonach ein gelber Syrup resultirt. Derselbe wird auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde zur Vervollständigung der Reaction erhitzt. Das Product löst man in Wasser, giebt einen Ueberschuss von Alkali hinzu und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat, welches ein

ein fein vertheiltes Oel enthält, schüttelt man mit Aether aus, welcher nach dem Verdunsten ein gelbes Oel hinterlässt; dieses zeigt den Siedepunkt 273° bis 275° und ist eine Base, da es sich mit Leichtigkeit in Säuren löst und wohlcharakterisirte Salze, z. B. mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Kaliumbichromat liefert.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1564 g Substanz gaben 0,3780 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

II. 0,2252 g Substanz gaben 17 ccm N bei 18° und 759 mm Bar.

III. 0,1920 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 20° und 752 mm Bar.

IV. 0,2221 g Substanz gaben 0,3230 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_9H_9NS	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 66,29%	65,91%	—	—	—
H = 5,50 -	5,97 -	—	—	—
N = 8,58 -	—	8,74%	8,59%	—
S = 19,63 -	—	—	—	19,98%.

Die salzsaure Lösung giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat, welches man aus kochendem Wasser in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 171—172° erhält.

Analyse.

I. 0,1128 g Substanz gaben 14 ccm N bei 20° und 758 mm Bar.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4SO_7$	Gefunden
$N = 14{,}28\%$	$14{,}22\%$.

Die hier erhaltene Base erwies sich als völlig identisch mit dem von Gabriel und Heymann[6]) aus Thiobenzamid und Aethylenbromid nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ \diagdown \\ \quad C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ NH \end{array} = 2\,HBr$$

$$+ \begin{array}{l} CH_2\,S \\ \diagdown \\ \quad C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ CH_2\,N \end{array}$$

gewonnenen

μ-Phenylthiazolin,

der Benzenylverbindung des von Gabriel[7]) dargestellten Amidoäthylmercaptans.

Diese Base ist nicht das einzige Product der Einwirkung von Phosphorchlorid und Alkali auf Benzenyldiäthylamido-γ-disulfid, wie schon die Ausbeute (etwa 50% der Theorie) verräth. Der Verlauf der Reaction soll demnächst eingehender studirt werden.

---

[6]) Berichte XXIII. 159.

[7]) Berichte XXII. 1137.

Bei den folgenden Versuchen ging man von Kaliumselencyanid aus, welches nach der Methode von Crookes[8]) bereitet wurde. Dieser Forscher stellte es nach Angaben von Berzelius[9]) durch Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium mit Selen dar.

Ein Theil Selen wird mit drei Theilen bei 120° getrockneten Ferrocyankaliums in einer Retorte oder in einem Kolben erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen bildet die Mischung eine grünschwarze, weiche Masse, welche stark hygroskopisch ist. Sie wird dann fein gepulvert und in einem Soxhlet'schen Apparat circa einen Tag lang mit kochendem, absolutem Alkohol extrahirt. Durch die alkoholische Lösung leitet man trockne Kohlensäure, um das lösliche Kaliumcyanat (Nebenproduct bei der Reaction) in Kaliumbicarbonat zu verwandeln, welches letztere in absolutem Alkohol unlöslich ist.

Nach Abdestilliren der filtrirten alkoholischen Lösung bleibt reines Selencyankalium zurück, welches lange, weisse Krystallnadeln bildet.

II.

7. Einwirkung von Selencyankalium auf Bromäthylphtalimid.

Die Reaction führt, wie erwartet wurde, zu dem

β-Selencyanäthylphtalimid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \,.\, CH_2\, CH_2\, Se\, CN.$$

10 g Bromäthylphtalimid und 8 g Selencyankalium

[8]) Crookes, Ann. 78, p. 177.

[9]) Berzelius, Traité III. 105.

werden mit 40 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa $^3/_4$ Stunden erhitzt, wobei sich Bromkalium ausscheidet. Die heiss abfiltrirte Lösung giebt beim Erkalten eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren bei 124°—125° schmilzt und den Analysen zufolge die oben gegebene Zusammensetzung zeigt.

I. 0,2580 g Substanz gaben 0,450 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.

II. 0,3156 g Substanz gaben 28,5 ccm N bei 22° und 750,8 mm Bar.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2Se$	Gefunden I.	II.
C = 47,31 %	47,56 %	—
H = 2,86 -	2,79 -	—
N = 10,03 -	—	10,10 %
O = 11,47 -	—	—
Se = 28,33 -	—	—

Dieselbe Reaction erfolgt auch, wie aus Folgendem erhellt, mit dem von Gabriel und Weiner[10]) aus Phtalimidkalium und Trimethylenbromid dargestellten Brompropylphtalimid.

8. Einwirkung von Selencyankalium auf Brompropylphtalimid.

26 g Brompropylphtalimid und 18 g Selencyankalium werden mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die

[10]) Berichte XXI. 2669.

weitere Behandlung ist dieselbe, wie sie im vorangehenden Abschnitte für den Aethylkörper angegeben worden ist. Die reine Verbindung schmilzt bei 102°, sie lieferte bei der Analyse Zahlen, welche zeigten, dass

γ-Selencyanpropylphtalimid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2\,CH_2\,CH_2\,Se\,CN$$

entstanden war.

I. 0,2520 g Substanz gaben 0,4520 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

II. 0,3110 g Substanz gaben 0,5575 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.

III. 0,1890 g Substanz gaben 16 ccm N bei 16,5° und 754 mm Bar.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2SeO_2$	Gefunden I.	II.	III.
C = 49,14 %	48,91 %	48,88 %	—
H = 3,42 -	3,57 -	3,60 -	—
N = 9,55 -	—	—	9,80 %
Se = 26,95 -	—	—	—
O = 10,94 -	—	—	—

9. Einwirkung von Kaliumhydrat auf β-Selencyanäthylphtalimid.

5 g des β-Selencyanäthylphtalimid wurden mit 10%iger Kalilauge gekocht, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten verdünnte man die Lösung und fügte stark verdünnte Salzsäure langsam hinzu, so lange ein Niederschlag entstand. Derselbe verdichtete sich zu einer gummiartigen Masse am Boden des Gefässes. Sie wurde ausgewaschen, in wenig

heissem Eisessig gelöst und die Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erhitzen zum Sieden klärte sich die Flüssigkeit und schied beim Erkalten weisse Krystalle aus, gemischt mit etwas freiem Selen. Das Product wurde von Neuem in heissem absoluten Alkohol gelöst und filtrirt. Aus der Lösung schossen gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 118—119° an.

Analyse.

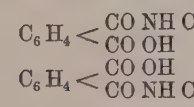
I. 0,2041 g Substanz gaben 0,3332 g CO_2 und 0,6980 g H_2O.

II. 0,2081 g Substanz gaben bei 16,5° und 756 mm Bar. 10 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2Se_2O_6$		Gefunden I.	II.
C	= 44,28%	44,51%	—
H	= 3,69 -	3,76 -	—
N	= 5,16 -	—	5,58%
O	= 29,15 -	—	—
Se	= 17,72 -	—	—

Der Process verläuft also analog dem bei dem entsprechenden Schwefelkörper beobachteten, so dass die entstandene Verbindung aus

Di-β-äthyldiseleniddiphtalaminsäure



besteht.

10. Einwirkung von Kaliumhydrat auf γ-Selencyanpropylphtalimid.

Dieser Versuch wurde genau auf dieselbe Weise ausgeführt, wie der eben beschriebene, und lieferte einen schön krystallisirenden Körper aus absolutem Alkohol, der den Schmelzpunkt 184° zeigte und sich als

Di-γ-propyldiseleniddiphtalaminsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Se \\ CO\,OH \end{matrix}$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,OH \\ CO\,NH\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Se \end{matrix}$$

erwies.

Analyse.

I. 0,2300 g Substanz gaben 0,3956 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

II. 0,1830 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 18° und 756 mm Bar.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6Se_2$	Gefunden I.	II.
C = 46,32 %	46,90 %	—
H = 4,21 -	4,55 -	—
N = 4,91 -	—	4,92 %
O = 16,84 -	—	—
Se = 27,72 -	—	—

11. Spaltung des Diäthyldiselenids durch Salzsäure.

Der Process verläuft in derselben Weise wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung. 10 g des Diphtalimids wurden mit 40 ccm concentrirter Salzsäure im

Rohr drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Behandeln des Rohrinhalts mit kaltem Wasser filtrirt man die Phtalsäure nebst etwas ausgeschiedenem Selen ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Das Product wurde in 96%igem Alkohol gelöst und etwas Aether hinzugefügt. Man erhält so Krystalle, die bei 188° schmelzen und wie erwartet, aus

salzsaurem Diäthylamido-β-diselenid

$$\begin{matrix} Se\,CH_2\,CH_2\,NH_2 \\ | \\ Se\,CH_2\,CH_2\,NH_2 \end{matrix} 2\,HCl$$

bestehen.

I. 0,2540 g Substanz gaben 0,1380 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.

II. 0,1680 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 16° und 765 mm Bar.

III. 0,2131 g Substanz gaben 0,1890 g Ag Cl.

Berechnet für $C_4\,H_4\,N_2\,Se_2\,Cl_2$	Gefunden I.	II.	III.
C = 15,09%	14,81%	—	—
H = 4,40 -	4,50 -	—	—
N = 8,80 -	—	8,97%	—
Cl = 22,02 -	—	—	21,92%
Se = 49,69 -	—	—	—

Das Pikrat des Diäthylamido-β-diselenids

$$\begin{matrix} Se\,.\,CH_2\,CH_2\,NH_2 \\ | \\ Se\,.\,CH_2\,CH_2\,NH_2 \end{matrix} 2\,C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,OH$$

fällt aus, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes der oben erwähnten Base mit einer 1%igen Pikrin-

säurelösung zusammenbringt. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in schönen orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

0,1012 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 16° und 766 mm Bar.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16} H_{18} N_8 O_{12} Se_2$	I.
N = 16,27%	16,55%.

12. Spaltung des Dipropyldiselenids durch Salzsäure.

Die Spaltung führt glatt zum

Salzsauren Dipropylamido-γ-diselenid

$$\begin{matrix} Se - CH_2 CH_2 CH_2 NH_2 \\ | \\ Se - CH_2 CH_2 CH_2 NH_2 \end{matrix} 2\,HCl,$$

welches aus 96%igem Alkohol unter Zusatz von Aether als ein bei 170° schmelzender Körper erhalten wird.

Analyse.

I. 0,2112 g Substanz gaben 0,1612 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.

II. 0,2020 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 19° und 750 mm Bar.

III. 0,1962 g Substanz gaben 0,1584 g Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_6 H_{16} Se_2 Cl_2$	I.	II.	III.
C = 20,80%	20,82%	—	—
H = 5,20 -	5,30 -	—	—
N = 8,09 -	—	8,01%	—
Cl = 20,23 -	—	—	19,95%
Se = 45,68 -	—	—	—

Das Pikrat des Dipropylamido-γ-diselenids

$$\begin{matrix} Se - CH_2\,CH_2\,CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad 2\,C_6H_2(NO_2)_3\,OH \\ Se - CH_2\,CH_2\,CH_2 \end{matrix}$$

bildet schöne orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 165°. 0,1680 g Substanz gaben 23,5 ccm N bei 22° und 752,5 mm Bar.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{22}N_8O_{12}Se_2$	
N = 15,30 %	15,76 %.

Vorstehende Untersuchungen wurden während des Sommersemesters 1890 und des Wintersemesters 1890/91 im I. Berliner Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. A. W. von Hofmann, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Theilnahme und Fürsorge, die er mir stets während meines Studiums bewiesen.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Gabriel für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Thesen.

I.

Von den Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure ist die der Wägung als pyrophosphorsaures Magnesium die beste.

II.

Die Clausin'sche Theorie giebt die beste Erklärung für die chemische Elektrolyse.

III.

Als Einheit der Atomgewichte ist der Wasserstoff festzuhalten.

Vita.

Natus sum Virgilius Coblentz, in urbe, quae vocatur Springfield, situ in republica Ohio, a. d. III. Idus Mart. anno h. s. LXII, patre Phillippo, quem praematuro mihi morte ereptum valde lugeo, matre Susanna, e gente Zitzer. Fidei addictus sum catholicae.

Primordiis litterarum in quadam schola, quae appelatur „High School", imbutus receptus sum inter discipulos collegii Wittenberg in urbe Springfield. Ubi per duos annos versatus transmigravi Philadelphiam, cujus urbis in collegio etiam per duos annos versatus sum. Deinde postquam per duos annos in quadam apotheca chemicis studiis me dedidi, eram per tres annos magister pharmaciae in universitate urbis Cincinnati.

Deinde per octo semestria in universitatibus Goettengensi, Strassburgensi, Berolinensi versatus, studiis me dedidi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis scholasque virorum frequentavi doctissimorum spectatissimorum Buchka, Bücking, Dilthey, Fittig, Gabriel, Gattermann, A. W. de Hofmann, Jannasch, Kohlrausch, Kundt, de Koenen, Liebisch, Victor Meyer, Rammelsberg, Tiemann.

Exercitationibus interfui chemicis in laboratorio professorum Victor Meyer, Fittig, de Hofmann.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias refero debitas maximasque semper habebo, imprimis A. W. de Hofmann, chemiae professori ornatissimo, humanissimo, adolescentium liberalissimo consiliatori praeceptorique, atque S. Gabriel, viro doctissimo, excellentissimo, qui in dissertatione facienda summa me liberalitate et humanitate adjuvit.